

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 20 April 2000 (20.04.00)	
International application No.: PCT/EP99/07847	Applicant's or agent's file reference: PCT 1082-00983
International filing date: 15 October 1999 (15.10.99)	Priority date: 15 October 1998 (15.10.98)
Applicant: TITZSCHKAU, Klaus	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
11 February 2000 (11.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT1082-00983	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/07847	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1998
Anmelder L. BRUGGEMANN KG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT 1082-00983	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07847	International filing date (day/month/year) 15 October 1999 (15.10.99)	Priority date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/00, C08L 77/00, C08K 5/02		
Applicant L. BRÜGGEMANN KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
AUG - 6 2001
IC 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 11 February 2000 (11.02.00)	Date of completion of this report 15 January 2001 (15.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07847

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-28, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-13, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07847

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	4, 6, 9-13	YES
	Claims	1-3, 5, 7, 8	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	4, 6, 9-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: GB-A-1 147 216 (TOYO BOSEKI KK) 2 April 1969
(1969-04-02)

D2: DE-A-196 15 484 (BASF AG) 23 October 1997 (1997-
10-23).

1. D1 describes polyamide compositions which contain a copper complex and an organic halogen compound (for example, cetyltrimethylammonium chloride) as stabilizers (see Claims 1 and 2). The subject matter of Claims 1 to 3, 5, 7 and 8 is therefore not novel over D1.
2. Without verification or definition by a technical document, the term "organic halogen compounds" cannot be equated with a covalent compound between halogen and carbon, and compounds such as cetyltrimethylammonium chloride therefore cannot be excluded.
3. Copper complexes with phosphine chelate ligands are known as stabilizers for polyamide molding material (see D2), and the subject matter of Claims 4, 6 and 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07847

to 11 therefore cannot be recognized as involving an inventive step. Organic phosphites are conventional stabilizers for polyamide molding material, and the subject matter of Claims 12 and 13 therefore also cannot be recognized as involving an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT1082-00983	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07847	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/00		
Anmelder L. BRUGGEMANN KG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/02/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 15.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sperry, P Tel. Nr. +49 89 2399 8298 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-28 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist:
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07847

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	4,6,9-13
	Nein: Ansprüche	1-3,5,7,8
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	4,6,9-13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: GB-A-1 147 216 (TOYO BOSEKI KK) 2. April 1969 (1969-04-02)

D2: DE 196 15 484 A (BASF AG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23)

1. Dokument D1 beschreibt Polyamidzusammensetzungen, die als Stabilisatoren einen Komplex des Kupfers und eine organische Halogenverbindung (z.B. Cetyltrimethylammonium chloride) enthalten (siehe Anspruch 1 und 2). Demzufolge ist der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5, 7 und 8 gegenüber D1 nicht neu.
2. Ohne Beleg bzw. Definition eines Fachbuches kann der Begriff "organische Halogenverbindungen" nicht gleichgestellt werden mit einer kovalenten Verbindung zwischen Halogen und Kohlenstoff demzufolge können Verbindungen wie zum Beispiel Cetyltrimethylammonium chloride nicht ausgeschlossen werden.
3. Kupferkomplexe mit Phosphinchelatliganden sind als Stabilisatoren für Polyamidformmassen bekannt (siehe D2) daher kann für den Gegenstand der Ansprüche 4, 6, 9-11 eine erfinderische Tätigkeit nicht anerkannt werden. Organische Phosphite sind übliche Stabilisatoren für Polyamidformmassen, daher kann auch für den Gegenstand der Ansprüche 12 und 13 eine erfinderische Tätigkeit nicht anerkannt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Mit Kupferkomplexen und organischen
Halogenverbindungen stabilisierte
Polyamidzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polyamidzusammensetzungen.

Polymere werden in der Hitze leicht durch Oxidation abgebaut, was zur Versprödung des Materials und zum mechanischen Versagen der daraus hergestellten Produkte führt. Man setzt daher bestimmte chemische Verbindungen zu, die den Versprödungszeitpunkt in unterschiedlicher Wirksamkeit hinausschieben können. Diese sogenannten Antioxidantien sind meistens auf Basis von Phenol- Amin- oder Phosphor-Derivaten aufgebaut. Spezielle Varianten von Antioxidantien sind auch bei Polyamiden im Einsatz. Die hierbei besonders wirksame Stoffklasse, die bei anderen Polymeren keine Wirksamkeit hat, sind die sogenannten Kupferstabilisatoren.

Derartige Stabilisierungssysteme sind seit langem bekannt und werden in großem Maße bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt, z.B. für Polyamidfasern, aus denen Reifencord hergestellt wird, sowie für Polyamidspritzgußteile für technische Anwendung, besonders im Maschinenbau (PKW) und der Elektroindustrie (Schalter, Leiterplatten).

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten, nämlich einem Gemisch von Kupferverbindungen und speziellen Halogensalzen. Die üblichen Kupferverbindungen sind die Kupfer(I)halogenide sowie Kupfersalze, wie Kupferacetat, Kupfersulfat oder Kupferstearat, und die Kupferkomplexe, beispielsweise Kupferacetylacetonat. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, müssen Halogenverbindungen in großem Überschuß zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid aber auch

Kaliumbromid. Die verwendete Menge ist dabei üblicherweise so gewählt, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 5-15 beträgt. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer, d.h. 150 bis 3000 ppm Halogen.

Diese Kupferstabilisatoren führen zu stabilisierten Polyamidprodukten, die kurzfristig von 150 bis 180°C thermisch belastet werden können, ohne daß durch Luftsauerstoff bis zur Versprödung abgebaut wird. Die Haltbarkeit bei 150°C kann 1000 bis 2000 Stunden bis zum Abfall der mechanischen Eigenschaftswerte auf 50% des Ausgangswertes betragen.

Allerdings weisen die herkömmlichen Kupferstabilisatorsysteme einige schwerwiegende Nachteile auf.

Polyamide nehmen im Gebrauchszustand (konditioniert) ca. 3% Wasser auf. Dadurch werden bei Temperaturwechseln wasserlösliche Bestandteile aus dem Polyamid an die Oberfläche extrahiert, was zu einer Belagsbildung führt. Werden nun Kupfer-, Kalium- oder andere lösliche Halogenide eingesetzt, kommen diese an die Oberfläche und bilden einen hygroskopischen, meist sauer reagierenden Belag. Hierdurch wird die Kriechstromfestigkeit beeinträchtigt. Bei elektrischen Bauteilen kann es hierdurch zum Versagen kommen. Beim Kontakt mit Metallen kommt es an diesen Kontaktstellen zu verstärkter Korrosion. Auflagen der Auto- und Elektroindustrie im Hinblick auf Kriechstromfestigkeit lassen sich so nur noch schwer erfüllen.

Bei der Herstellung stabilisierter Polyamide muß unbedingt darauf geachtet werden, daß die zum Einsatz kommenden Stabilisatoren sehr feinteilig sind und sehr gleichmäßig in die Polyamidmasse eingearbeitet werden. Ein Problem stellt hierbei die Agglomerationsneigung der üblicherweise verwendeten Stoffe dar. Die Ausgangsrohstoffe müssen daher feinvermahlen und gegen Reagglomeration geschützt werden. Die Zugabe selber läßt sich bei den üblicherweise verwendeten geringen Mengen nur schwer kontrollieren, daher wird meistens ein Vorkonzentrat

(Masterbatch) hergestellt, das dann zugegeben wird. Auch dann ist eine derartige heterogene Vermischung von festen Partikeln in einer Schmelze nie optimal, verglichen mit dem hypothetischen Fall, daß der Stabilisator selbst unter den Verarbeitungsbedingungen aufschmelzen würde und homogen verteilbar wäre. Die kristallinen Partikel der Stabilisatorsalze beeinflussen die physikalischen Kennwerte der Polyamide auch dann negativ, wenn sie sehr fein verteilt sind. Dies beruht nicht nur auf möglichen Inhomogenitäten bei der Verteilung, sondern auch darauf, daß feine Partikel in Polyamiden als Kristallisationskeime wirken und so eine erhöhte Kristallinität in Polymeren hervorrufen, was zu teilweise unerwünschten Nebenwirkungen führt. So kann die Schlagzähigkeit um 20 bis 30% gegenüber dem Ausgangswert der nicht stabilisierten Polyamidzusammensetzung abfallen.

Kupferverbindungen rufen weiterhin in Polyamiden nach deren Konditionierung meist eine blaue oder grünliche Verfärbung hervor. Bei glasfaserverstärkten Typen kann durch die starke Scherung bei der Verarbeitung zusätzlich eine Braunverfärbung durch die Bildung von Kupferoxid auftreten. Besonders störend sind die während eines Produktionszyklus auftretenden Farbschwankungen, was den Einsatz so hergestellter Compounds für farbneutrale oder bunt eingefärbte Produkte nicht oder nur eingeschränkt zuläßt. Deswegen werden solche Polyamidtypen überwiegend schwarz eingefärbt eingesetzt.

Kupfersalz/Halogensalz-Stabilisatoren werden oft schon während der Polymerisation als wäßrige Lösung zugegeben, um so die Dispergierung zu optimieren. Ein Nachteil ist hierbei aber, daß es zu Ablagerungen von metallischem Kupfer oder Kupfer-oxiden an den Metalloberflächen der Kessel und der Schmelzaustragungsextruder kommt, wodurch es zu Farbschwankungen und dadurch zu Produktionsunterbrechungen kommt. Beim Faserspinnen treten ferner häufig Ablagerungen an den Düsen auf, was zu Abrissen und zu zusätzlichen Stillstandszeiten führt.

Weiterhin ist die Haltbarkeit der mit konventionellen Stabilisatoren stabilisierten Polyamide bei Temperaturen oberhalb von 150°C nicht ausreichend.

Im Hinblick auf diese Nachteile wurden verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen.

So offenbaren die DE-A-1237309, DE-A-1245591, DE-A-1259094 und die NL-A-6501290 die Verwendung von Kupferphosphinkomplexen zur Stabilisierung von Polyamiden. Diese Stabilisatoren dienen dabei der verbesserten Wärmestabilisierung. Die DE-A-1245591 und die DE-A-1259094 offenbaren darüberhinaus, daß die Stabilisatorwirkung der Kupferphosphinkomplexe durch Zusatz von Iodsalzen verbessert werden kann.

Diese Stabilisatorsysteme sind allerdings immer noch nachteilig im Hinblick auf Kriechstromfestigkeit, Wärmestabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C sowie Extraktionsstabilität.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung anzugeben, die die oben genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, umfassend das Mischen mindestens eines Komplexes des Kupfers sowie mindestens einer organischen Halogenverbindung mit mindestens einem Polyamid.

Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung eine stabilisierte Polyamidzusammensetzung zur Verfügung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung enthalten ist, welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße stabilisierte Polyamidzusammensetzung in der Lage ist, die Nachteile des Standes der Technik weitgehend zu vermeiden. Die Nachteile des Standes der Technik, d.h. mangelnde Kriechstromfestigkeit, ungenügende Dauerstabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C sowie unerwünschte Verfärbung des stabilisierten Polyamidproduktes, treten bei der erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzung nicht oder nur in verschwindend geringem Maße auf.

Erfindungsgemäß können alle üblichen Polyamide eingesetzt werden. Polyamide sind Polymere mit wiederkehrenden Carbonamidgruppen $-CO-NH-$ in der Hauptkette. Sie bilden sich aus

- (a) Aminocarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, z.B. Lactamen; oder aus
- (b) Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten.

Durch Variationen der Monomerbausteine sind Polyamide in großer Vielfalt zugänglich. Die wichtigsten Vertreter sind Polyamid 6 aus ϵ -Caprolactam, Polyamid 66 aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure, Polyamid 610 und 612, Polyamid 11, Polyamid 12, PACM-12 sowie Polyamid 6-3-T und die Aramide.

Erfindungsgemäß können aber auch alle weiteren Polyamide stabilisiert werden, beispielsweise Copolyamide oder Blockcopolymere von Polyamiden mit Polyestern. Es ist auch möglich Blends aus Polyamiden mit anderen Polymeren zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind dabei Polyamid 6 sowie Polyamid 66.

Erfindungsgemäß können alle Kupferkomplexe verwendet werden. Typische Beispiele von Komplexliganden sind die Triphenylphosphine, Mercaptobenzimidazole, EDTA, Acetylacetonate, Glycin, Ethylendiamine, Oxalate, Diethylentriamine, Triethylentetraamine, Pyridine, Diphosphone und Dipyridyle.

Diese Liganden können einzeln oder in Kombination zur Komplexbildung eingesetzt werden. Die dazu nötigen Synthesen sind dem Fachmann bekannt oder in der Fachliteratur zur Komplexchemie beschrieben. Wie üblich können diese Komplexe neben den oben genannten Liganden noch typische anorganische Liganden enthalten, wie Wasser, Chlorid, Cyanoliganden usw..

Bevorzugt sind Kupferkomplexe mit den Komplexliganden Triphenylphosphine, Mercaptobenzimidazole, Acetylacetonate und Glycin. Insbesondere bevorzugt sind Triphenylphosphine und Mercaptobenzimidazole.

Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Komplexe des Kupfers werden üblicherweise durch Reaktion von Kupfer(I)ionen mit den Phosphin- bzw. Mercaptobenzimidazolverbindungen gebildet. Beispielsweise können diese Komplexe durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit einem in Chloroform suspendierten Kupfer(I)halogenid erhalten werden (G. Kosta, E. Reisenhofer und L. Stafani, J. Inorg. Nukl. Chem. 27 (1965) 2581). Es ist aber auch möglich, Kupfer(II)verbindungen mit Triphenylphosphin reduktiv umzusetzen, um so die Kupfer(I)additionsverbindungen zu erhalten (F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).

Die erfindungsgemäß verwendeten Komplexe können aber auch durch jedes weitere geeignete Verfahren hergestellt werden. Geeignete Kupferverbindungen zur Herstellung dieser Komplexe sind die Kupfer(I)-oder Kupfer(II)salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren. Beispiele für geeignete Kupfersalze sind Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)acetat oder Kupfer(II)stearat.

Besonders bevorzugt sind dabei Kupfer(I)iodid sowie Kupfer(I)cyanid.

Prinzipiell sind alle Alkyl- oder Arylphosphine geeignet. Beispiele erfindungsgemäß einsetzbarer Phosphine sind Triphenylphosphin sowie die substituierten Triphenylphosphine, Trialkylphosphine, aber auch Diarylphosphine sind einsetzbar. Ein Beispiel einer geeigneten Trialkylphosphine ist Tris-(n-butyl)phosphin. Triphenylphosphin ist aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht bevorzugt. Generell sind aber die Triphenylphosphinkomplexe stabiler als die Trialkylphosphinkomplexe.

Beispiele geeigneter Komplexe lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{X}]$, $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4\text{X}]$ sowie $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, wobei X ausgewählt ist aus Cl, Br, I, CN, SCN oder 2-MBI.

Erfindungsgemäß einsetzbare Komplexe können aber auch zusätzlich noch weitere Komplexliganden enthalten. Beispiele davon sind Bipyridyl (z.B. $\text{CuX}(\text{PPh}_3)(\text{bipy})$, wobei X Cl, Br oder I ist), Bichinolin (z.B. $\text{CuX}(\text{PPh}_3)(\text{biquin})$, wobei X Cl, Br oder I ist) sowie 1,10-Phenanthrolin, o-Phenylbis(dimethylarsin), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und Terpyridyl.

Diese Komplexe sind im allgemeinen elektrisch nicht leitend und diamagnetisch. Sie sind üblicherweise farblos und fallen als wasserunlösliche Kristalle an, die unzersetzt schmelzen. In polaren organischen Lösungsmitteln, wie DMF, Chloroform und heißem Ethanol, sind die Komplexe leicht löslich. Die Schmelzpunkte dieser Komplexe liegen im Bereich von 150 bis 170°C. Die tetrameren Kupferkomplexe haben deutlich höhere Schmelzpunkte von 210 bis 270°C. Bevorzugt sind Cu-Komplexe mit möglichst wenig Phosphinliganden, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus. Bevorzugt sind daher insbesondere die tetrameren Komplexe.

Die organische Halogenverbindung kann irgendeine organische Halogenverbindung sein. Im Hinblick auf Verarbeitungsstabilität sowie zur Verhinderung von Versprödung durch Austreten der organischen Halogenverbindung aus der stabilisierten Polyamidzusammensetzung sollte das Molekulargewicht der organischen Halogenverbindung so

gewählt sein, daß die Verbindung nicht zu leicht flüchtig ist. Eine nicht zu geringe Flüchtigkeit ist auch vorteilhaft im Hinblick auf Arbeitsplatzsicherheit sowie im Hinblick auf die toxikologische Einordnung der stabilisierten Polyamidzusammensetzungen. Solch leicht flüchtige organische Halogenverbindungen weisen darüberhinaus eine nachteilige starke Verfärbungsneigung auf, obwohl auch sie die sonstigen Stabilisatoranforderungen erfüllen.

Bevorzugt als organische Halogenverbindungen sind insbesondere bromhaltige Verbindungen und/oder aromatische Verbindungen.

Im allgemeinen sind aber alle organischen Halogenverbindungen verwendbar. Beispiele geeigneter organischer Halogenverbindungen sind aromatische Verbindungen, wie Dekabromdiphenyl, Dekabromdiphenolether, chlorierte bzw. bromierte Styrololigomere, Polydibromstyrol, Tetrabrombisphenol-A, Tetrakisphenol-A-Derivate, wie beispielsweise Epoxyderivate, wie BEB 6000 sowie BEB 500C deren Formeln unten gezeigt sind, sowie chlorierte Dimethanodibenzo(a,e)cyclooctenderivate. Beispiele geeigneter aliphatischer Verbindungen sind Chlorparaffin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen oder Fluorkautschuk.

Geeignet sind auch organische Verbindungen, die weitere Heteroatome enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind halogenierte aliphatische Phosphate, halogenierte aromatische Phosphate sowie halogenhaltige organische Verbindungen, die Schwefel oder Stickstoffatome aufweisen. Beispiele geeigneter Phosphate sind Tris(tribromneopentyl)phosphat (Phosphat 1) sowie Dibromdioxaphosphorinanderivate und chlorhaltige Polyphosphonate.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Liegen Kohlenstoff-Halogenbindungen im Komplex des Kupfers vor, so sind sie bevorzugt Kohlenstoff-Brombindungen. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Verbindungen die TPP-Br₆ oder 2-MBI-Br₂ enthalten, insbesondere TPP-Br₆/CuJ.

Prinzipiell sind aber alle zuvor beschriebenen Phosphine und Komplexliganden auch hier verwendbar, unter der Voraussetzung, daß die Phosphine halogeniert sind.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen gegenüber den bekannten stabilisierten Polyamiden einige wesentliche Vorteile auf.

Die Menge an Kupferkomplex, die in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verwendet wird, ist nicht beschränkt, solange die mechanischen Eigenschaften des Polyamids nicht negativ beeinträchtigt werden. Überlicherweise liegt sie zwischen 10 und 1000 ppm Kupfer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Bevorzugt werden 20 bis 700, insbesondere bevorzugt 50 bis 150 ppm Kupfer eingesetzt.

Die Zugabemenge für die halogenhaltige organische Verbindung unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Üblicherweise werden solche Mengen zugegeben, daß 50 bis 30.000 ppm Halogen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10.000, insbesondere bevorzugt 500 bis 1.500 ppm Halogen eingesetzt.

So ergibt sich im allgemeinen ein Verhältnis von Kupfer zu Halogen in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen von 1:1 bis 1:3000. Bevorzugt ist der Bereich von 1:2 bis 1:100, insbesondere bevorzugt von 1:5 bis 1:15 (jeweils Molverhältnis).

Höhere Zugaben führen im allgemeinen zu keiner Verbesserung der Stabilisatorwirkung, Polyamide mit mehr als 5% halogenierten organischen Verbindungen weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf. Sie zeigen vermehrte Spaltung von Polymerketten, was zu vorzeitiger Versprödung der Bauteile und starker Verfärbung führt. Bevorzugt liegt der Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen bei weniger als 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%.

Zunächst ist die Wärmestabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C stark verbessert. Weiterhin sind die stabilisierenden Komponenten nicht in Wasser löslich, d.h. auch nicht mit Wasser extrahierbar. Dadurch haben die erfindungsgemäßen

Polyamidzusammensetzungen gegenüber salzhaltigen Stabilisatoren den Vorteil, daß sie in Polyamiden für elektrische Bauteile eingesetzt werden können. Da keine Salze, die die Leitfähigkeit erhöhen würden, vorhanden sind oder während der Gebrauchsdauer an die Oberfläche der Bauteile kommen können, sind die Bedingungen einer hohen Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert) und hohen Durchschlagfestigkeit, wie sie von naturreinen Polyamiden erfüllt werden, auch durch die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfüllt.

Die Kriechstromfestigkeit, die als CTI-Wert bestimmt wird, wird durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stark verbessert. Dadurch wird der Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen auf Bauteile ausgeweitet, die im Bereich der Elektro- bzw. Elektronikindustrie eingesetzt werden.

Polyamide für elektrische Bauteile sollten CTI-Werte von 600, mindestens aber 550 aufweisen. Dieser Wert wird von reinem Polyamid erreicht. Der CTI-Wert wird in Übereinstimmung mit der DIN-IEC 112 bestimmt.

Bei Verwendung herkömmlicher Kupfer/Halogensalzstabilisatorsysteme kommt es dagegen häufig zu Ausfällen durch Kurzschlüsse, besonders auch auf Grund der zunehmenden Miniaturisierung im Apparatebau. Gleichzeitig wird eine sehr gute Versprödungsstabilität bei Dauerwärmelastung verlangt, die bei Polyamiden bislang nicht gleichzeitig mit der hohen Kriechstromfestigkeit erreicht werden konnte.

Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole, Phosphite oder Amine, die die elektrischen Anforderungen erfüllen, ergeben nicht die erforderliche Langzeitstabilität.

Diese konnte nur durch KJ- oder KBr-haltige Stabilisatoren erhalten werden. Man konnte also zur Erreichung der geforderten Dauerwärmestabilität nicht auf diese herkömmlichen Kupferstabilisatoren verzichten, obwohl die Anforderung an die elektrischen Eigenschaften nicht erfüllbar waren. Durch die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch diese gestiegenen Anforderungen erfüllbar. Die elektrischen Eigenschaften der Polyamide verändern sich durch die Zugabe der stabilisierenden Komponenten nicht, während gleichzeitig die erforderliche Dauerwärmestabilität erreicht wird.

Die stabilisierenden Komponenten lösen sich bei der Verarbeitung sehr gut in der Polyamidschmelze auf, d.h. es erfolgt eine sehr gute Dispergierung und homogene Verteilung. Das vereinfacht die Herstellung dieser Polyamidzusammensetzungen. Gleichzeitig sind die stabilisierenden Komponenten sehr gut mit allen Arten an Polyamiden verträglich. So kommt es nicht zu Ausblühungen an den Kunststoffverarbeitungsmaschinen (Düsen, Schnecken, Formen) sowie an den gefertigten Kunststoffteilen bzw. -fasern. Zusätzlich führt diese sehr gute Dispersion zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit, im Vergleich mit konventionellen Salzstabilisatoren, beispielsweise CuJ, KJ, KBr.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen praktisch keine Verfärbung durch die stabilisierenden Komponenten. Hierdurch ist es möglich, mit Pigmenten eingefärbte Polyamide zu erhalten, ohne daß es zu Farbverschiebungen kommt. Sogar mit TiO₂-Pigmenten eingefärbte Teile behalten ihr strahlendes Weiß bei. Dies eröffnet eingefärbten Polyamiden ein zusätzliches Anwendungsfeld dort, wo eine erhöhte Dauerwärmestabilität erforderlich ist, wie sie bislang nur mit herkömmlichen Stabilisatoren annähernd erreichbar war, wo diese aber wegen ihrer verfärbenden Eigenschaften bisher nicht verwendet werden konnten. Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen haben somit den Vorteil, daß sie höhere Dauertemperaturstabilität zeigen als andere stabilisierte Polyamidzusammensetzungen und gegenüber diesen auch wenig oder sogar gar nicht verfärbend sind.

Zur Färbung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich alle üblichen Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Litopone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Chromoxidgrün, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Sienna gebrannt und Graphit.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ist die verbesserte UV-Stabilisierung von Polyamiden. Der Einsatz von herkömmlichen UV-Stabilisatoren, insbesondere von sogenannten HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)-Typen, ergibt eine hervorragende Langzeitstabilisierung von Polyamiden, die im Freien unter Einwirkung von Sonne und Regen eingesetzt werden, wie beispielsweise Fasern für Kunstrasen oder Türgriffe oder Rückspiegelgehäuse bei PKW's, die mit herkömmlichen Systemen bisher nicht zu erreichen war. Herkömmliche Stabilisatorsysteme haben den Nachteil, daß sich bei der Dauerwitterung an der Oberfläche der Polyamidteile ein weißlicher oder gelblicher Belag bildet. Dieser Belag besteht aus wasserextrahierbaren Bestandteilen (Salzen). Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen diesen Nachteil nicht; es bildet sich keinerlei Belag. Außerdem erhält man deutlich längere Standzeiten bis zu einer mechanischen Schädigung der Teile, als es bisher möglich war. Übliche Stabilisatorkombinationen von HALS-UV-Verbindungen mit Antioxidantien auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen und organischen Phosphiten, die allgemein verwendet werden, erreichen bestenfalls 50% der hier gefundenen Werte.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch hervorragend im Hinblick auf ihre Hydrolysestabilität. Sie sind verbessert in Langzeitstabilität unter sauren und alkalischen Bedingungen, gegenüber Salzlösungen, Glykol-Wasser-Gemischen sowie gegenüber heißen Fetten und Ölen und organischen Lösungsmitteln. Das heißt, der üblicherweise unter diesen Bedingungen schnell auftretende Verlust der mechanischen Festigkeit (Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit) sowie die Versprödungsneigung der Polyamide sind drastisch verringert und die Dauergebrauchsfähigkeit deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können weiterhin ohne Einschränkung mit anderen Additiven kombiniert werden, wie beispielsweise mit Gleitmitteln, Weichmachern, Kristallisations-beschleunigern und Pigmenten, ohne daß der gewünschte Stabilisierungseffekt beeinträchtigt wird. In einigen Fällen werden auch die verwendeten Additive gegen thermischen Abbau und Verfärbung in Polyamiden stabilisiert, d.h. mit Weichmachern, wie BBS, oder Wachsen, wie Montanaten,

ausgerüstete Polyamide neigen nicht mehr so stark zur Vergilbung, wenn sie in den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen enthalten sind.

Polyamide, die mit Glasfasern, Glaskugeln, Mineralien oder sonstigen Verstärkungsmitteln ausgerüstet sind, zeigen gegenüber mit herkömmlichen Stabilisatoren stabilisierten Polyamidzusammensetzungen ganz erheblich verbesserte Dauerwärmealterungsstabilität.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen ihre verbesserte Stabilität insbesondere bei der Herstellung von Polyamidfasern. Aufgrund der vollständigen Löslichkeit der stabilisierenden Komponenten sowie der guten Verträglichkeit mit der Polyamidschmelze sind auch hohe Zugaben bis zu 1000 ppm Kupfer und mehr ohne Verarbeitungsprobleme möglich. Bei herkömmlichen Kupfer/Halogen-salzen-Stabilisatorsystemen ist dies bisher nicht möglich, ohne daß es zu Ablagerungen an den Spinndüsen kommt, wodurch die Fäden beim Spinnen reißen. Ferner kommt es zu Ablagerungen von Kupferverbindungen, z.B. braunen Kupferoxiden, am Extruder, die sich nur schwer entfernen lassen und ebenfalls zu Produktionsstörungen führen. Bei den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen treten diese Nachteile nicht auf; das Verspinnen der Polyamidschmelze wird in keiner Weise beeinträchtigt. So ist es möglich, das Produktionskampagnen über Tage und sogar mehrere Wochen ohne unliebsame Unterbrechungen durchgeführt werden können. Dies ist ein großer Kostenvorteil bei der Produktion.

Das Spinnen von PA-Fasern erfolgt üblicherweise aus der Schmelze. Dazu wird üblicherweise zunächst das Polyamid aufgeschmolzen, gegebenenfalls mit Additiven versetzt, und dann durch Spinndüsen gepresst. Anschließend erfolgt die Aushärtung der Fasern durch Abkühlen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die, wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind.

Dabei ist es möglich, die Komponenten in üblichen Mischeinrichtungen direkt miteinander zu vermischen, d.h. Polyamid und Stabilisatorkomponente werden miteinander aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt wird allerdings zunächst das Polyamid aufgeschmolzen und anschließend die Stabilisatorkomponente eingemischt. Insbesondere bevorzugt ist es, die Stabilisatorkomponente in Form einer Vormischung (Masterbatch) zum aufgeschmolzenen Polyamid zuzugeben. Dies vereinfacht insbesondere die Dosierung der stabilisierenden Komponenten.

Geeignete Mischvorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und umfassen Mischwalzwerke, diskontinuierlich arbeitende Innenmischer und Knetter, kontinuierlich arbeitende Extruder und Knetter sowie statische Mischer. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Extrudern, sowohl Einschnecken- als auch Doppelschneckenextruder, die eine gute Vermischung ermöglichen. Dabei wird üblicherweise das Polyamid zunächst im Extruder aufgeschmolzen, die stabilisierende Komponente kann dann durch geeignete Öffnungen eindosiert werden. Diese Verfahren sowie die dazu nötigen Vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig.

Es ist aber auch möglich, die stabilisierenden Komponenten schon bei der Herstellung des Polyamids, d.h. der Monomermischung, zuzusetzen. Dadurch ist eine sehr gute Durchmischung ohne zusätzlichen Mischvorgang möglich, was Herstellungskosten und -zeiten senkt.

Wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ein Vorkonzentrat der stabilisierenden Komponenten verwendet, so kann dieses Vorkonzentrat in diskontinuierlich arbeitenden Mischern, die eine sehr gute, homogene Verteilung ermöglichen, hergestellt werden, beispielsweise in einem Buss-Knetter. Üblicherweise werden aber kontinuierliche Mischer verwendet, wie Doppelschraubenextruder oder ZSK-Extruder. Als Matrixmaterial wird dabei üblicherweise dasselbe Polyamid verwendet, das anschließend mit dem Vorkonzentrat vermischt wird. Es ist aber auch möglich, ein anderes Polyamid oder ein anderes Polymer zu wählen.

Weiter wurden die erfindungsgemäßen stabilisierten Polyamidzusammensetzungen dahingehend evaluiert, ob nicht noch eine weitere Verbesserung der Verfärbungsneigung zu erzielen ist. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß eine weitere Reduzierung der Verfärbungsneigung durch den Zusatz von organischen Phosphiten oder anorganischen Phosphonaten oder anorganischen Hypophosphiten erreicht werden kann. Diese Substanzen sind als Farbstabilisatoren in Polyamiden bekannt. Bekannt war allerdings ebenfalls, daß diese Farbstabilisatoren häufig zur Bildung von Kupferoxiden mit Kupfersalzen führen, wodurch Grau- oder Braunschwarzverfärbungen hervorgerufen werden. Daher war es sehr überraschend, daß die erfindungsgemäße Kombination zu praktisch keiner Verfärbung führt, und daß die mit den erfindungsgemäßen Stabilisatorkomponenten teilweise auftretende Blauverfärbung nach Konditionierung sehr viel geringer ausfällt, wenn ein organisches Phosphit oder anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit zugesetzt wird. Die dabei teilweise auftretende leichte Restverfärbung läßt sich leicht überfärben und stellt für die Herstellung farbstabiler Polyamide keinen Nachteil mehr dar.

Weiterhin wurde gefunden, daß durch diesen Zusatz auch die Vergilbung der Polyamide bei Wärmelagerung verzögert werden kann. Dieser Effekt ist insbesondere beim Zusatz organischer Phosphite merklich.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Phosphite sind Ester der phosphorigen Säure. Einsetzbar sind sowohl aliphatische als auch aromatische oder gemischte Ester. Typische Beispiele davon sind z.B. Dimethyl- und Diethylphosphit, Trimethyl- und Triethylphosphit sowie die als Additive in der Kunststoffverarbeitung bekannten organischen Phosphite. Typische Beispiele davon sind Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit (Phosphit 20), Bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (Phosphit 21), Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit (Phosphit 23), Distearylpentaerythritoldiphosphit, Diisooctylphosphit, Distearylphosphit, Triisodecylphosphit, Triisooctylphosphit, Trilaurylphosphit, Tristearylphosphit, Tris(dipropylenglycol)phosphit, Diphenylphosphit, Trisnonylphenylphosphit, Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit. Solche Verbindungen sind unter den Handelsnamen Irgafos, Alkanox und Weston der Firmen Ciba, Weston und The Great

Lakes erhältlich. Bevorzugt sind dabei insbesondere Phosphit 20, Phosphit 21, Phosphit 22 und Phosphit 23.

Erfindungsgemäß verwendbare anorganische Phosphonate sind Salze der Phosphonsäure. Als Salzbildner kommen dabei die Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle sowie weitere übliche Metalle in Frage. Bevorzugt sind insbesondere Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Aluminium. Insbesondere bevorzugt sind Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Ein insbesondere bevorzugtes Phosphonat ist das Dinatriumhydrogenphosphonat.

Die erfindungsgemäß verwendbaren anorganischen Hypophosphite sind Salze der hypophosphorigen Säure. Im Hinblick auf die zur Salzbildung verwendbaren Metalle gilt das gleiche wie oben für die Phosphonate ausgeführt. Das Natriumsalz der hypophosphorigen Säure ist ein insbesondere bevorzugtes Beispiel der erfindungsgemäß verwendbaren Hypophosphite.

Die Zugabemenge der oben aufgeführten weiteren Additive liegt zwischen 0,005 und 1,0% (50 bis 10.000 ppm), vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,2% (500 bis 2.000 ppm) und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,075 bis 0,15% (750 bis 1.500 ppm). Diese Menge bezieht sich jeweils auf die Gesamtzusammensetzung.

Die einzusetzenden organischen Phosphite sind vorzugsweise schmelzbar, verarbeitungsstabil und extraktionsbeständig. Dadurch wird verhindert, daß phosphorige Säure abgespalten wird, die nachteilige Wirkungen auf die Gesamtzusammensetzung hat. Die oben aufgeführten organischen Phosphite, insbesondere die Typen 20, 21, 22 und 23 erfüllen diese Bedingungen besonders gut. Daher sind diese Verbindungen insbesondere bevorzugt.

Bei der Herstellung von erfindungsgemäß stabilisierten Polyamidzusammensetzungen hat sich darüberhinaus gezeigt, daß eine Zugabe des organischen Phosphits, anorganischen Phosphonats bzw. anorganischen Hypophosphits vorzugsweise erst im Anschluß an die Herstellung der mit den Stabilisatorkomponenten grundstabilisierten

Zusammensetzung erfolgt. Wird zuerst eine erfindungsgemäß stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 hergestellt und erst in einem weiteren Verarbeitungsschritt das organische Phosphit, das anorganische Phosphonat bzw. das anorganische Hypophosphit zugesetzt, so erhält man keinerlei Verfärbung mehr. Insbesondere bei den anorganischen Phosphonaten zeigt das oben beschriebene Verfahren insbesondere deutlich diesen Effekt. Dabei können das organische Phosphit, das anorganische Phosphonat oder das anorganische Hypophosphit als solche in reiner Form oder in Form einer Vormischung (Masterbatch) eingebracht werden. Im Hinblick auf diese Ausführungsform wird auf die vorherigen Ausführungen verwiesen, da hier die selben Verhältnisse Anwendung finden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferverbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in den folgenden Beispielen getesteten Prüflinge wurden wie folgt hergestellt und getestet:

Herstellung der Prüfkörper:

Die Stabilisatormischungen sowie Ca-Stearat als Gleitmittel wurden mit Polyamid-Granulat vorgemischt und über einen Extruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang kontinuierlich abgezogen und granuliert. Hierbei betrug die Cu-Konzentration stets 100 ppm, die Halogenkonzentration ca. 1000 ppm (0,1%) und die Ca-Stearat-Konzentration 0,3%. Nach dem Trocknen wurden aus den Granulaten auf einer Spritzgießmaschine Norm-Prüfstäbe zur Bestimmung der Schlagzähigkeit (DIN 53453) und der Biegefestigkeit (DIN 53452) hergestellt.

Wärmealterung: DIN 53497, DIN 53446

In Wärmeumlaufschränken wurden die oben beschriebenen Prüfstäbe bei 130, 150 und 165°C solange aufbewahrt und gealtert, bis die Meßwerte bis unter 50% der Ausgangswerte abgefallen waren. Der Zeitraum bis zum Erreichen dieses Zustandes wird als Halbwertszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Wärmealterungsstabilität des Polyamids und damit auch für die Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren. Da Polyamide unstabilisiert sehr schnell vergilben und verspröden (24 h bei 150°C) ist eine Verwendung ohne Stabilisierung in vielen technischen Anwendungen nicht möglich.

Kriechstromfestigkeit (CTI-Werte):

Es wurden aus den oben beschriebenen Granulaten Prüfplättchen von 3x5 cm und 3 mm Dicke auf der Spritzgießmaschine hergestellt und gemäß der DIN-Norm IEC-112 geprüft.

Farbmessung:

Die Verfärbung der Prüfplättchen wurde optisch beurteilt, zusätzlich wurde die Farbtintensität durch die Messung des Helligkeitswerts bestimmt (DIN 6174; DIN 5033, Teil 1-7).

Beispiel 1:

Stabilisierung von PA6 Natur, Wärmealterungsversuche bei 150°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen. Messung der Schlagzähigkeit bis zum Abfall auf den 50% Wert der Ausgangszähigkeit (Halbwertszeitmessung); Messung der Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert), Farbe Spritzfrisch und nach Konditionierung. Zusätzlich enthielten die Proben 20 bis 26 noch jeweils 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat.

Tabelle 1

	Typ	Zusammensetzung	Halb- wertszeit (h)	CTI- Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Kondi- tionierung
1	Vergleich	PA6 Natur	24	600	farblos	farblos
2	Vergleich	CuJ/KJ	1100	450	farblos	hellgrün
3	Vergleich	Kupferacetat/KBr	750	400	farblos	hellblau
4	Vergleich	Kupferstearat/KJ	800	450	gelblich	blaugrün
5	Erfindung	TPP-CuCN	700	600	farblos	farblos
6	Erfindung	MBI-CuCl ₂	500	600	gelbstich	gelblich
7	Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	1400	600	farblos	fast farblos
8	Erfindung	TPP-CuJ/PDBS	1200	600	farblos	fast farblos
9	Erfindung	TPP-CuCN/Phosphat 1	1400	600	farblos	farblos
10	Erfindung	MBI-CuJ/Phosphat 1	950	600	gelblich	gelblich
11	Erfindung	TPP-CuJ/Teflonwachs	550	600	farblos	farblos
12	Erfindung	TPP-CuJ/TBBA-EP- Oligomer 1	1200	600	farblos	hellblau
13	Erfindung	MBI-CuJ/TBBA-EP- Oligomer 2	1000	600	farblos	hellgelblich
14	Erfindung	TPPBr ₂ -CuJ	1200	600	farblos	hellgrün
15	Erfindung	TPP-CuJ/Chlorparaffin	1100	600	hellbraun	dunkel- braun
16	Erfindung	TPP-CuJ/Dechlorane plus	1200	600	beige	braun
17	Erfindung	Glycin-Kupfer/Phosphat 1	950	600	beige	beige
18	Erfindung	Cu-Acetylacetonat/ Phosphat 1	900	600	weißgrau	grünbeige
19	Erfindung	MBI-CuCl/Phosphat 1	1050	600	farblos	schwach grün
20	Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (20)	1100	600	farblos	bläßblau

21	Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (21)	1200	600	farblos	gering
22	Erfindung	TPP-CuJ/PDBS/ Phosphit (22)	1100	600	farblos	gering
23	Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (23)	1150	600	farblos	gering
24	Erfindung	(TPP-CuJ/Phosphat 1) in Polyamid/Phosphit (20)	1100	500	farblos	gering
25	Erfindung	(TPP-CuJ/PDBS) in Polyamid/Phosphit (21)	1200	600	farblos	gering
26	Erfindung	(TPP-CuJ/PDBS) in Polyamid/Dinatriumhydroge n-phosphonat (24)	1100	550	farblos	gering

Die Versuche belegen die überlegene Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren, die verbesserte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitig verbesserter thermischer Stabilität zur Verfügung stellen.

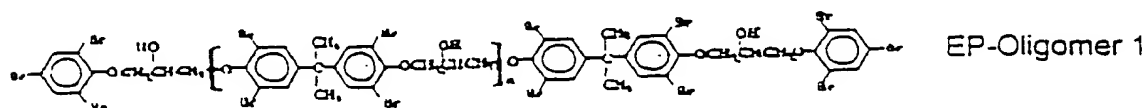
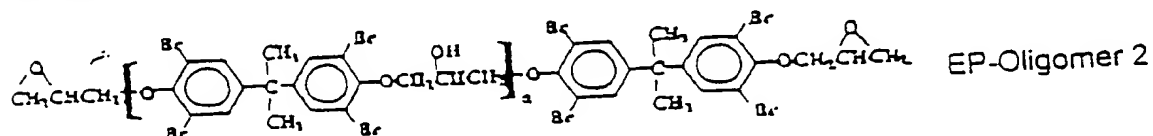
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Farbmessungen an Polyamidprüfkörpern

(CIELab-Werte, DIN 6174):

Typ	spritzfrisch		nach Konditionierung			
	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	Verfärbung optisch	Helligkeit L-Wert	grün-rot a-Wert	blau-gelb b-Wert
1	farblos	68,2	farblos	69,3	-3,2	-1,8
2	farblos	68,3	hellgrün	66,2	-11,7	4,2
3	farblos	69,1	hellblau	68,2	-7,8	-1,5
4	gelblich	67,5	blaugrün	65,0	-7,7	2,9
5	farblos	69,7	farblos	69,8	-3,3	-1,5
6	farblos	69,1	hellblau	69,9	-7,3	-3,5

7	farblos	70,2	gelbgrün	69,8	-6,3	0,2
8	farblos	67,3	blaugrün	69,3	-7,4	1,5
9	farblos	69,8	fast farblos	69,3	-3,5	0,6
10	farblos	69,2	fast farblos	71,9	-5,2	0,5
11	farblos	69,7	hellblau	68,4	-8,8	4,0
12	farblos	69,0	fast farblos	69,3	-7,5	-1,2
13	farblos	69,3	gelbgrün	69,9	-6,5	3,5
14	farblos	70,2	hellgrün	69,8	-9,7	4,5
16	beige	53,17	braun	48,54	-12,4	-8,7
17	beige	66,94	beige	66,39	-1,6	0,3
18	weißgrau	69,79	grünbeige	68,39	-3,6	0,0
19	farblos	70,63	schwach grün	69,04	-6,7	2,3
20	farblos	62,13	hellblau	59,81	-3,5	-1,6
21	farblos	63,72	schwachblau	59,41	-3,4	-1,3
22	farblos	61,86	bläulichblau	58,08	-3,1	-1,3
23	farblos	64,07	bläulichblau	60,21	-3,7	-1,8
24	farblos	64,68	hellblau	65,78	-4,2	-3,3
25	farblos	65,96	hellblau	65,95	-4,4	-2,7
26	farblos	62,89	bläulichblau	59,21	-3,9	-1,0

BEBS00XBEBS00N

Beispiel 2:

Stabilisierung von PA66 Natur, Wärmealterungsversuche bei 165°C,
Zusammensetzungen nach Messungen wie bei Beispiel 1.

Tabelle 2

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 Natur	12	600	farblos	farblos
Vergleich	CuJ/KJ	140	450	farblos	hellgrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	90	400	farblos	hellblau
Vergleich	Kupferstearat/KJ	90	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	TPP-CuJ	80	600	farblos	blaustichig
Vergleich	MBI-CuJ	60	600	farblos	gelblich
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	430	60	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-CuJ/PDBS	180	600	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-CuCN/Phosphat 1	250	600	farblos	farblos
Erfindung	MBI-CuJ/Phosphat 1	170	600	gelblich	gelblich
Erfindung	TPP-CuJ/Teflonwachs	110	600	farblos	farblos
Erfindung	TPP-CuJ/Viton	110	600	farblos	farblos
Erfindung	TPP-CuJ/EP-Oligomer 1	180	600	farblos	blaugrün
Erfindung	MBJ-CuJ/EP-Oligomer 1	180	600	farblos	gelblich
Erfindung	TPPBr ₆ -CuJ	220	600	farblos	hellgrün
Erfindung	TPP-CuJ/PDBS/ Phosphit (20)	350	600	farblos	blaßblau
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (21)	350	600	farblos	blaßblau
Erfindung	(TPP-CuJ/Phosphat 1) in Polyamid/Phosphit (20)	290	600	farblos	hellblau

Erfindung	TPP-CuJ/PDBS/ Phosphit (20)	190	600	farblos	hellblau
Erfindung	(TPP-CuJ/PDBS) in Polyamid/Dinatrium- hydrogenphosphonat	170	550	farblos	blaußblau

Ebenso wie in Beispiel 1 zeichnen sich die erfindungsgemäßen Proben durch verbesserte Kriechstromfestigkeit sowie erhöhter thermischer Stabilität aus.

Beispiel 3:

Stabilisierung von Polyamid 66, verstärkt mit 30% Glasfaseranteil,
Wärmealterungsversuche bei 165°C, Messungen wie in Beispiel 1. Mengenverhältnisse wie in Beispiel 1. Halbwertszeit bezieht sich auf die Biegefestigkeit.

Tabelle 3

Typ	Zusammensetzung	Halbwerts- zeit (h)	CTI- Wert	Verfärbung spritzfrisch	Verfärbung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 GF30	120	550	farblos	farblos
Vergleich	CuJ/KJ	1200	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	Kupferacetat/KBr	900	400	braun	braun
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	1600	550	farblos	fast farblos
Erfindung	TPP-CuJ/Teflonwachs	900	550	farblos	farblos
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (20)	1300	550	farblos	hellgrün
Erfindung	(TPP-CuJ/PDBS) in Polyamid/Phosphit (21)	1400	550	farblos	hellgrün

Erfindungsgemäße Proben zeigen wiederum die schon in den Beispielen 1 und 2 aufgezeigten Verbesserungen, insbesondere ist hier aber noch zu sehen, daß erfindungsgemäße Proben eine geringere Verfärbungsneigung aufweisen.

Beispiel 4:

Stabilisierung von PA66 Natur und PA66 GF30 mit Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen, 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat. Messung der Ausgangs-Schlagzähigkeiten: Izod-Kerbschlagzähigkeit bei PA66 Natur und Charpy (ungekerbt) bei PA66 GF30

Tabelle 4

Typ	Zusammensetzung	Halbwertszeit bei 165°C (h)	Schlagzähigkeit (KJ/m ²)
Vergleich	PA66 GF30	120	45 (Charpy)
Vergleich	CuJ/KJ	1200	35 (Charpy)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	1600	45 (Charpy)
Vergleich	PA66 Natur	12	5,5 (Izod gekerbt)
Vergleich	CuJ/KJ	140	4,0 (Izod gekerbt)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	430	5,5 (Izod gekerbt)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1/ Phosphit (20)	1.400	35 (Charpy)
Erfindung	(TPP-CuJ/PDBS) in Polyamid/ Phosphit (21)	1.200	45 (Charpy)

Auch mechanische Eigenschaften von stabilisierten Polyamiden lassen sich durch die Erfindung verbessern.

Beispiel 5:

Extraktionsstabilität von PA6 und PA66 GF30 in Wasser und Ethanol. Bestimmung gemäß DIN 53738 Stabilisierung mit 100 ppm Kupfer und 1000 ppm Halogen, 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat. Bestimmung des Extraktgehaltes nach 16 Stunden Rückflußkochen.

Tabelle 5

Typ	Zusammensetzung	Extrakt- menge (%)	Extraktzusammen- setzung
Vergleich/Wasser	PA66 Natur	0,4	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Wasser	CuJ/KJ	0,5	w.o.; KJ, CuJ
Erfindung/Wasser	TPP-CuJ/PDBS	0,3	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Wasser	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,3	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Wasser	PA66 GF30	0,3	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Wasser	CuJ/KJ	0,4	w.o.; KJ, CuJ
Erfindung/Wasser	TPP-CuJ/PDBS	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Wasser	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Ethanol	PA6 Natur	0,8	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,9	w.o.; KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,6	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,6	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Ethanol	PA66 GF30	0,6	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,6	w.o.; KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,5	kein Kupfer oder Halogen

Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,5	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Wasser	PA 66 natur: TPP-CuJ/ Phosphat 1/Phosphit (20)	0,3	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Wasser	PA 66 GF30: TPP-CuJ/ Phosphat 1/Phosphit (20)	0,2	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 6 natur: TPP-CuJ/ Phosphat 1/Phosphit (20)	0,6	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor
Erfindung/Ethanol	PA 66 GF30: TPP-CuJ/ Phosphat 1/Phosphit (20)	0,5	kein Kupfer, Halogen oder Phosphor

Erfindungsgemäße Proben zeichnen sich durch verbesserte Extraktionsstabilität aus, insbesondere treten keine Kupfer- und/oder Halogenverbindungen aus, was im Hinblick auf Anwendung für Elektronikteile sowie im Kosmetik-, Pharmazie- und Lebensmittelbereich vorteilhaft ist.

Beispiel 6:

Hydrolysestabilisierung von PA66 GF 30, Abfall der mechanischen Werte, (Härte, Biegefestigkeit) nach Lagerung in 100% Glykol, 48 Stunden bei 135°C. 150 ppm Cu, 1500 ppm Halogen, 1000 ppm Phosphit oder Phosphonat.

Tabelle 6

Typ	Zusammen- setzung	CTI- Wert	Kugel- druckhärte	Biege- festigkeit	Kugeldruck- härte (nL)	Biegefestig- keit (nL)
Vergleich	CuJ/kJ/KBr	450	141	276	91	130
Erfindung	TPP-CuJ/ Phosphat 1	550	139	277	96	135
Erfindung	MBI-CuJ / Phosphat 1	550	136	274	95	136
Erfindung	TPP-CuJ/ Phosphat 1/ Phosphit (20)	550	140	278	95	135

n.L.: nach Lagerung; Kugeldruckhärte gemessen nach ISO 2039/1; Biegefestigkeit gemessen nach DIN 53456.

Erfindungsgemäße Proben zeichnen sich durch erhöhte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitig verbesserten mechanischen Eigenschaften nach Lagerung aus.

Die erfindungsgemäßen Versuche demonstrieren, daß verbesserte Kriechstromfestigkeit und erhöhte Dauertemperaturfestigkeit mit den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erreicht werden kann. Auch die geringere Verfärbungsneigung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen wird eindrucksvoll bestätigt.

Beispiel 7:

Einsatz zur Herstellung von Polyamidfasern (PA6 und PA66).

Verarbeitungsverhalten: Stabilisierung durch 60 ppm Kupfer, 500 ppm Brom durch Zugabe von TPP-CuJ/Phosphat 1 bzw, MBI-CuJ/PDBS. Weitere Probe mit Stabilisierung mit TPP-CuJ/Phosphat1/Phosphit (20); 200 ppm Cu, 2000 ppm Br, 1000 ppm Phosphit.

1. Keine Belagsbildung bei PA66 Faserherstellung, innerhalb 14 Tage keine Unterbrechung, Farbe gleichmäßig ohne Schwankungen.
2. Weiß eingefärbte PA6.12-Monophile: keine Störungen, gleichmäßige Farbe.

Im Gegensatz dazu treten bei herkömmlichen Kupferstabilisatoren in der Regel nach 1 bis 2 Tagen Faserrisse durch Ausblühen (plate out) von Kupferverbindungen auf.

Wärmealterungsbeständigkeit: stabilisiert wie oben

Prüfkriterium: bei Messung der Reißdehnung nach 4 Stunden bei 175°C dürfen die Werte nur um max. 5% abfallen (ASTM Norm).

Ergebnis: In allen Fällen erfüllt, bei Zugabe von Phosphit weiter verbesserte Farbe, weiter verbessertes Bewitterungsverhalten.

Insbesondere eignen sich erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzungen zur Herstellung von Reifencord. Herkömmliche Stabilisatoren werden durch das sogenannte ENKA-Verfahren hergestellt. Dabei werden wäßrige Lösungen von Stabilisatoren über Polyamidgranulat gesprüht, die Lösung dringt ein und das Granulat wird danach getrocknet. Ein schwerwiegender Nachteil der aus diesem Granulat hergestellten Reifencordmaterialien ist die Anwesenheit wasserlöslicher Kupferverbindungen, die, in Reifen, zu einer Migration in den den Reifencord umgebenden Kautschuk neigen. Dies führt zu einer beschleunigten Alterung des Reifens, da Kupfer als Gummigift wirkt, insbesondere gegenüber EPDM. Dieser Nachteil tritt bei den erfindungsgemäßen Polyamiden nicht auf.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.
2. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Halogenverbindung eine chlorhaltige und/oder bromhaltige Verbindung ist.
3. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 1,5-15 beträgt.
4. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers ein Komplex mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung ist.
5. Verwendung mindestens eines Komplexes des Kupfers in Kombination mit mindestens einer organischen Halogenverbindung zur Stabilisierung von Polyamiden.
6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers ein Komplex mit einer Phosphin- und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung umfassend das Mischen mindestens eines Komplexes des Kupfers sowie mindestens einer organischen Halogenverbindung mit mindestens einem Polyamid.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers und die mindestens eine organische Halogenverbindung in Form eines Masterbatch eingebracht werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers ein Komplex mit einer Phosphin- und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung ist.
10. Stabilisierte Polyamidzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung enthalten ist, welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.
11. Verwendung mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder einer Mercaptobenzimidazolverbindung welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, zur Stabilisierung von Polyamiden.
12. Stabilisierte Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß weiterhin mindestens ein organisches Phosphit, anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit enthalten ist.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu der nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9 erhaltenen Mischung in einem weiteren Verarbeitungsschritt mindestens ein organisches Phosphit, anorganisches Phosphonat oder anorganisches Hypophosphit zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08L77/00 C08K5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 147 216 A (TOYO BOSEKI KK) 2 April 1969 (1969-04-02) page 2, column 2, line 72-81; table 1	1-3, 5, 7, 8
A	DE 196 15 484 A (BASF AG) 23 October 1997 (1997-10-23) examples; table 1	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2000

Date of mailing of the international search report

27/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/07847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1147216 A		DE 1694987 A	03-12-1970
		US 3499867 A	10-03-1970
DE 19615484 A	23-10-1997	DE 59700853 D	20-01-2000
		WO 9740100 A	30-10-1997
		EP 0894116 A	03-02-1999